

MERENTUTKIMUSLAITOKSEN JULKAISU N:o 18
HAVSFORSKNINGSINSTITUTETS SKRIFT

METHODISCHES ÜBER DIE BESTIMMUNG VON STICKSTOFF- VERBINDUNGEN IM WASSER

VON
KURT BUCH



HELSINGFORS 1923
VALTIONEUVOSTON KIRJAPAINO — STATSRÅDETS TRYCKERI

Inhalt:

I Einleitung	4
II Bestimmung von Ammoniak	7
III Bestimmung von Nitrat	14
IV Bestimmung von Albuminoid-Ammoniak	16
V Bestimmung von Nitrit	18

I. Einleitung.

Vorliegende Untersuchungen sind ausgeführt im Zusammenhang mit meinen seit längerer Zeit betriebenen Studien über Stickstoffverbindungen im Meerwasser und der Notwendigkeit entsprungen die vorhandene Methodik auf diesem Gebiete wegen der im Meerwasser vorkommenden überaus geringen Konzentrationen dieser Stoffe zu verfeinern. Die Untersuchungen galten vor allem den Bestimmungen von Ammoniak, dem sogen. Albuminoid-Ammoniak, Nitrat und Nitrit. Es wurde nur auf schon früher vorhandene, sämtlich optische Methoden gebaut, und danach gestrebt die Bestimmungsfehler durch verfeinerte instrumentelle Hilfsmittel, sowie durch systematisches Kennenlernen der das Analysenergebnis beeinflussenden Faktoren herabzudrücken. Das wesentliche in der instrumentellen Technik bestand in der Anwendung des Spektrophotometers als optisches Messinstrument, das sich als ein vorzügliches, obgleich, wenn man es jetzt kaufen will, etwas teures analytisch-chemisches Hilfsmittel bewährt hat. Die Fehler in der optischen Bestimmung werden mit demselben kleiner als die von anderen Faktoren herrührenden, was die Sicherheit der Beurteilung der letzteren natürlich bedeutend erhöht und in Bezug auf dieselben Erfahrungen möglich wurden, die auch für die praktische Stickstoffbestimmung, Trinkwasseranalyse etc. von Wert sind und geeignet die Zuverlässigkeit derselben zu steigern.

Da das Spektrophotometer bei sämtlichen vorliegenden Bestimmungsarten in Frage kam, ist es zweckmässig das instrumentelle vor der Einzeldarstellung zu erörtern. Ich kann mich in dieser Hinsicht kurz fassen, da das Instrument wohl bekannt ist und auch über seine Anwendung auf vorliegendem Gebiet Berichte vorliegen.¹⁾

¹⁾ Vgl. R. WITTING: Zur Methodik der Bestimmung von geringen Ammoniakmengen mit besonderer Berücksichtigung der Meerwasseranalysen. Översikt av Finska Vet. Soc. förhandl. Bd. LVI 1913—14 Avd. A. N:o 15.

K. BUCH: Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Wasser der Finnland umgebenden Meere. Översikt av Finska Vet. Soc. förhandl. Bd. LVII 1914—15 Avd. A. N:o 21.

K. BUCH: Ammoniakstudien an Meer- und Hafenwasserproben. Festschrift tillägnad Ossian Aschan. Finska kemistsamf. medd., 1920.

Das benutzte Instrument war ein von der Firma FR. SCHMIDT und HAENSCH, Berlin bezogenes Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS¹⁾, versehen mit einer sogen. grossen Beleuchtungseinrichtung. Als Lichtquelle wurde eine c:a 700 Normalkerzen Glühlampe benutzt.

Die Untersuchung besteht in Messung der relativen Lichtabsorption einer den Untersuchungsstoff enthaltenden Lösung, versehen mit einem färbenden Reagens (für NH_3 z. B. Nessler's Reagens). Die Absorption wird durch den Extinktionskoeffizienten ausgedrückt, der durch die Gleichung

$$J' = J \times 10^{-\epsilon d}$$

definiert ist, wo J' die durchgehende, J die einkommende Lichtmenge und d die Schichtdicke in cm bedeuten. Da als Mass für die vorhandene Menge des Untersuchungsstoffes nur die Lichtabsorption des Reagens in Frage kam und nicht die totale der Lösung inklusive des Lösungsmittels, wurden die Messungen stets auf dieselbe Untersuchungslösung von gleicher Schichtdicke ohne Zusatz von färbendem Reagens bezogen.

Die bzw. Proben mit und ohne Reagens wurden in zwei je nach der Farbstärke 5, 12 oder 25 cm lange Röhren aufgenommen. Die Messung besteht in Drehung des vor der Ocularspalte befindlichen Nicolprismas bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich beleuchtet sind und Ablesung der Anzahl Drehungsgrade. Die Ablesung geschah zuerst in einer Lage, sodann folgte Umwechslung der Rohre, erneuerte Ablesung und schliesslich noch Ablesung in der ersten Lage, letzteres um zu kontrollieren, dass die Lichtquelle sich nicht während der Messung verändert hatte. Die Berechnung der Differenz in der Lichtabsorption zwischen Lösung mit und ohne Reagens geschieht, wenn α_1 und α_2 die Winkeleinstellungen in erster bzw. zweiter Lage bedeuten, durch die Gleichung

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{d}$$

Die Bestimmung der Konzentration geschieht durch Vergleich des erhaltenen Extinktionswertes mit entsprechenden unter gleichen Bedingungen erhaltenen Werten für eine Serie Lösungen bekannter Gehalte. Faktoren, die die Messwerte und somit auch die Genauigkeit beeinflussen, sind die benutzte Wellenlänge sowie Breite der

¹⁾ F. V. MARTENS u. F. GRÜNBAUM: Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. Ann. d. Physik 4 F. 12 Bd. 1903 S. 984.

Ocular- und Objektivspalte. Für die Wahl der Wellenlänge ist die optimale Lichtabsorption des bezügl. Farbreagens massgebend ¹⁾. Die Spaltbreiten sind für die hier vorkommenden Messungen von weniger Belang, da es nicht so sehr auf die Beschaffenheit des Spektrums wie Reinheit und Linienverbreitung ankommt, sondern lediglich auf die Sehschärfe. Wichtig ist auf das stete Innehalten gleicher Versuchsbedingungen zu achten. Bezüglich übriger Einzelheiten sei auf die früheren Arbeiten hingewiesen. Die für die verschiedenen Untersuchungsarten speziellen Versuchsanordnungen werden bei der Beschreibung der einzelnen Methoden erörtert. In kürze seien nur noch die speziellen Vorteile der spektrophotometrischen Messmethode gegenüber anderen angeführt. Sie bestehen 1) in grösserer Genauigkeit, 2) Schnelligkeit der Bestimmung; die Ablesungen werden in einigen Minuten bewerkstelligt, 3) Entbehrlichkeit von Vergleichslösungen, sobald das Farbreagens an einer Serie Lösungen bekannter Gehalte ein für alle Mal geaicht ist, 4) Möglichkeit auch farbige Lösungen ohne vorherige Destillation zu untersuchen, sofern keinerlei Nebenwirkung chemischer oder physikalischer Art auf das Farbreagens zu befürchten ist. Die Eigenfarbe der Lösung wird, da dieselbe auch im Vergleichsrohr vorhanden ist, eliminiert. ⁴

¹⁾ Über spezielle die Wahl der Wellenlänge betreffende sowie auch andere die Messgenauigkeit bedingende Umstände vergl. die Abhandlung von MARTENS UND GRÜNBAUM.

II. Bestimmung von Ammoniak.

Über die spektrophotometrische Bestimmung des Ammoniaks liegt bereits ein ziemlich ausführliches Erfahrungsmaterial vor, speziell was die Meerwasser-analyse betrifft. Die ausgeführten optischen Messungen bezogen sich ausschliesslich auf NH_3 -Lösungen, versetzt mit Nessler's Reagens und ist zuerst von WITTING ¹⁾ eine systematische Untersuchung dieses Reagenses in Bezug auf verschiedene die Messresultate beeinflussender Faktoren ausgeführt worden. Gestützt teils auf seine, teils auf eigene Erfahrungen, arbeitete ich ein speziell für Meerwasser geeignetes Verfahren aus das NH_3 ohne vorherige Destillation zu bestimmen ²⁾. Sodann wurde von mir im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Meer- und Hafenwasser einiges methodisches Material besonders für Wasser, dass der Destillation unterworfen werden muss, erbracht ³⁾. Die angeführten Arbeiten gestatten ein ziemlich allseitiges Urteil über die Bewertung optischer Messungen und der Massregeln, welche bei der NH_3 -Bestimmung innezuhalten sind, um den Einfluss die Genauigkeit beeinträchtigender Faktoren möglichst einzuschränken. Indessen schienen mir die Erfahrungen hierüber noch einiger vervollständigung sowie in einigen Hinsichten einer Nachprüfung zu benötigen, weshalb einige neue Versuchsreihen in Gang gesetzt wurden mit Lösungen bekannter NH_3 -Gehalte, die teils direkt, teils nach vorgenommener Destillation spektrophotometrisch untersucht wurden. Speziell galt es das optische Verhalten, sowie die Genauigkeit von Bestimmungen mit extrem niedrigen Gehalten $< 0.1 \text{ mg/l}$ nachzuprüfen, und auch den Wert der nach verschiedenen Rezepten zubereiteten Reagense mit einander zu vergleichen, sowie die Veränderlichkeit mit der Zeit zu kontrollieren. Die Versuche wurden unter Beach-

¹⁾ Vgl. WITTING l. c.

²⁾ Vgl. BUCH, Bestimmung des Ammoniakgehaltes etc. l. c.

³⁾ BUCH: Ammoniakstudien etc. l. c.

tung sämtlicher in den früheren Arbeiten für notwendig befundenen Kautelen ausgeführt. Zur Destillation wurden gewöhnlich 250 cm³ Wasser benutzt und das NH₃ unter Zufügung einer Messerspitze gutgeglühten MgO zusammen mit etwa $\frac{2}{3}$ des Kolbeninhalts hinüber getrieben. Die Vorlage enthielt einen Tropfen HCl (1: 4). Das Destillat wurde mit NH₃-freiem Wasser auf 200 cm³ gebracht und mit gewöhnlich 4 cm³ Nessler versehen. Bei sehr niedrigen Gehalten wurden 2 bis 3 Proben hintereinander destilliert und nur die optischen Werte der beiden letzten benutzt, dieses um eventuelle durch das Anhaften an die Apparateile bedingte Verluste (oder auch Überschüsse, falls vorher ein NH₃-reicheres Wasser destilliert worden war) zu kompensieren. Auch wurde nach der Destillation jeder Probe stets eine bekannte Menge (meistens 0.05 mg/l) NH₃ hinzugefügt, dieses, teils um nicht mit allzu schwachen Nesslerfärbungen zu arbeiten, wo minimale Mengen Schwebestoffe u. dgl. die Lichtabsorptionswerte zu stark beeinflussen, sowie teils, weil das Nesslerreagens für NH₃-Konzentrationen unter etwa 0.05 mg/l, wie weiter unten des näheren erörtert wird, wenigstens bei destilliertem Wasser überhaupt ganz unempfindlich ist. Die optische Untersuchung geschah eine Stunde nach dem Nesslerzusatz. Als die geeignetste Wellenlänge wurde 500 $\mu\mu$ gewählt. Die Breite des herausgegriffenen Teiles des Spektrums betrug ca 5 $\mu\mu$. Die Versuche sind in der Tabelle I wiedergegeben. Dieselbe enthält fünf Versuchsreihen. Die erste Reihe »Nessler I«, enthält sowohl destillierte Proben — mit * versehen — wie undestillierte Aichlösungen, welche durch Verdünnung mit NH₃-freiem Wasser einer NH₄Cl- Stammlösung erhalten waren. Das Reagens dieser Reihe, sowie der folgenden IIa, IIb und III war nach den Angaben von RABEN¹⁾ zubereitet. Von diesen war N:o 1 aus unbekannten Gründen dunkler gefärbt und trüber als die übrigen vollkommen klaren. IIa und IIb waren dasselbe Reagens, nur zu verschiedener Zeit mit einem Zwischenraume von 2 Jahren untersucht. Um RABENS Reagens mit denen anderer Autoren zu vergleichen, wurden noch einige Versuche mit einem nach den Angaben von RINGER und KLINGEN²⁾ — »Nessler IV« — bzw. einem in TREADWELL³⁾ angeführten — »Nessler V« — ausgeführt. Die

¹⁾ E. RABEN: Dritte Mitteilung über quantitative Bestimmungen von Stickstoffverbindungen etc. Wissenschaftl. Meeresunters. herausgeg. v. d. Kommission z. Unters. d. deutschen Meere etc. Abt. Kiel. Neue Folge. Bd 11. 1910.

²⁾ W. E. RINGER und I. M. P. KLINGEN: Über die Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser. Verhandelingen uit het Rijksinstituut voor het onderzoek der Zee 1907 I.

³⁾ Quantitative Analyse Aufl. 1920 S. 62.

beiden letzteren wurden kurz nach der Zubereitung in Anwendung genommen und waren noch etwas trübe. Die Zugabe betrug für die vier ersten Reihen 2/100, für die letzte 4/100.

Tabelle 1.

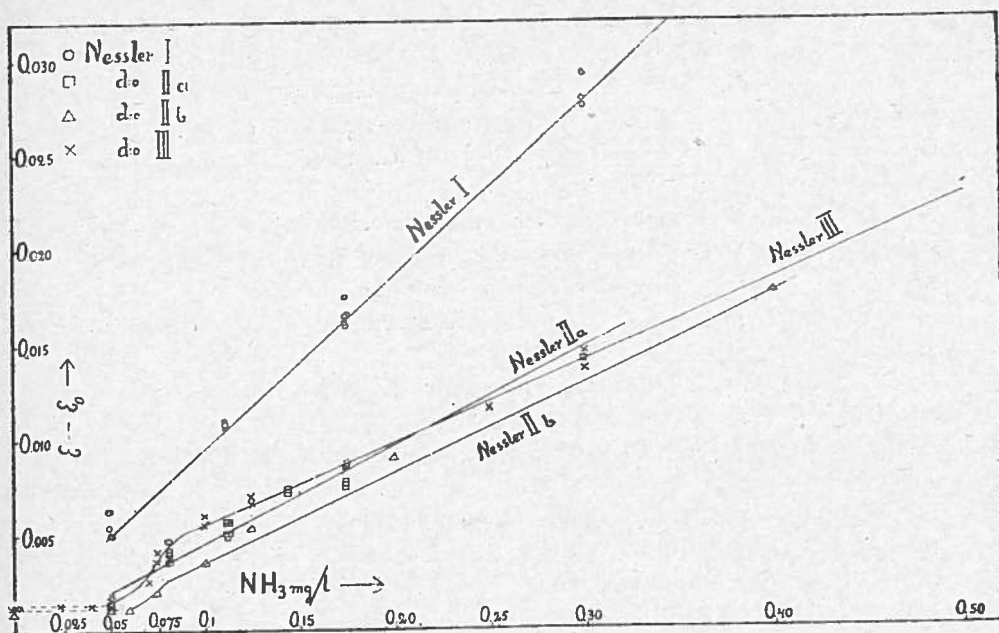
NH ₃ mg/l	ε — ε ₀	NH ₃ mg/l	ε — ε ₀	NH ₃ mg/l	ε — ε ₀	
Nessler I 2/100		Nessler II a 2/100		Nessler III 2/100		
0.05	0.0050	0.05	0.0014	0.00	0.0014	
	0.0051		0.0016		0.0014	
	0.0055 *		0.0016		0.0014	
	0.0063 *	0.0813	0.0036	0.025	0.0013	
	0.0051 *		0.0041	0.04	0.0015	
0.0063 *	0.0042		0.05	0.0018		
0.1125	0.0108	0.1125	0.0048	0.07	0.0014	
	0.0100 *		0.0050		0.0015	
	0.0108 *		0.0050		0.07	0.0026
0.175	0.0175	0.144	0.0051	0.075	0.0042	
	0.0165		8.0058		0.0037	
	0.0162 *		0.0058		0.081	0.0038
	0.0165 *		0.0072		0.10	0.0056
0.30	0.0160 *	0.175	0.0073	0.125	0.0061	
	0.0278		0.0074		0.0071	
	0.0293 *		0.0075		0.0068	
0.55	0.0273	0.30	0.0078	0.175	0.0090	
	0.0519		0.0079		0.0085	
	0.0641		0.0086		0.25	0.0116
0.675	0.0666	0.55	0.0142	0.30	0.0144	
	0.0706 *		0.0281		0.0137	
	0.0704 *	Nessler II b 2/100		0.50	0.0232	
	1.15	0.128	0.00		0.0010	Nessler IV 2/100
0.158		0.025	0.0011		0.05	0.0026
0.138 *		0.050	0.0011		0.10	0.0046
0.158 *		0.060	0.0011	0.20	0.0109	
0.138 *		0.075	0.0020	0.40	0.0209	
0.139 *		0.100	0.0036	Nessler V 2/100		
0.139 *		0.125	0.0054	0.00	0.0025	
0.142		0.200	0.0090	0.05	0.0028	
1.30		0.400	0.0177	0.20	0.0118	
				0.40	0.0228	

Aus den erhaltenen Werten geht folgendes hervor: zunächst die schon früher von mir dargetane ziemlich ausgeprägte Linearität zwischen Gehalt und Lichtabsorption innerhalb gewisser Gehaltsgrenzen, die in den verschiedenen Reihen ein wenig variieren. Für die drei ersten Nesslerreagense wurden nach der Methode der klein-

sten Quadrate folgende Gleichungen berechnet. Der angegebene NH_3 -Bereich besagt, innerhalb welcher Grenzen die Werte lagen, die bei der Berechnung mitgenommen wurden.

Nessler N:o	Gleichung	NH_3 -Bereich
I ..	$\epsilon_1 - \epsilon_0 = + 0.0006 + 0.0922 \cdot \text{NH}_3$	von 0.05 mg/l bis 0.55 mg/l
II a ..	$\epsilon_1 - \epsilon_0 = - 0.0005 + 0.0512 \cdot \text{NH}_3$	» 0.05 mg/l » 0.55 mg/l
II b ..	$\epsilon_1 - \epsilon_0 = - 0.001 + 0.0474 \cdot \text{NH}_3$	» 0.075 mg/l » 0.40 mg/l
III ..	$\epsilon_1 - \epsilon_0 = + 0.0014 + 0.0428 \cdot \text{NH}_3$	» 0.10 mg/l » 0.50 mg/l

Das stärker farbige und trübe Nessler I weist naturgemäss höhere Absorptionswerte als die übrigen auf und auch ein steileres Ansteigen derselben mit dem Gehalte, was auf eine grössere Empfindlichkeit schliessen liesse. Indessen ist dieses nicht der Fall, denn die Einzelwerte weisen eine entsprechend grössere Variabilität auf, was offenbar im Zusammenhang mit der Trübung steht. Der Vergleich von IIa und IIb zeigt, dass dieses Reagens im Laufe der zwei Jahre zwar klarer geworden ist, sich aber in Bezug auf Empfindlichkeit nicht im mindesten geändert hat. Überhaupt weisen die nach verschiedenen Angaben zubereiteten Präparate, abgesehen von geringen Differenzen in der Klarheit sehr wenig Unterschiede auf, sodass es ziemlich gleichgültig erscheint, nach welchem der zitierten Autoren das Reagens herzustellen ist. Was die Menge der Nesslerzugabe betrifft, so geht aus WITTINGS sowie aus den vorliegenden Messungen hervor, dass die Konzentration 2/100 oder in manchen Fällen vielleicht besser 4/100 die Zweckentsprechendste ist. Die vom NH_3 -Gehalte Null anfangenden Reihen IIb, III und V bestätigen die schon erwähnte Tatsache, dass das Nesslerreagens in der gebräuchlichen Konzentration angewandt, unterhalb einer gewissen NH_3 -Gehaltsgrenze so gut wie vollständig unempfindlich ist. Dieselbe liegt — für verschiedene Reagense und verschiedene Zugaben etwas variierend — zwischen etwa 0.05 und 0.06 mg/l. Zwischen der Unempfindlichkeitsgrenze und dem linearen Gebiet ist, wie aus der Fig. ersichtlich, die Kurve stärker gekrümmt. Der NH_3 -Gehalt kann hier nur graphisch ermittelt werden. Sobald der NH_3 -Wert jedoch die angegebene Grenze übersteigt, steigt die Lichtabsorption linear mit dem Gehalte, und sind spektrophotometrisch sehr wohl Differenzen von 0.01 mg/l nachweisbar. Die Konsequenz dieses die erwähnte Eigenschaft des Nesslerreagens betreffenden Befundes ist aber, dass Gehaltsangaben — bei der gewöhnlichen Arbeitsweise — unter etwa 0.05 mg/l überhaupt



wertlos sind. Um diese Kalamität zu umgehen ist im hiesigen Institut der Kunstgriff angewandt worden jeder Probe von vornherein einen gewissen NH_3 -Gehalt, wenigstens 0.05 mg/l hinzuzufügen, wodurch das ganze Operationsgebiet auf den ansteigenden Teil der Kurve verlegt wird. Eine andere Folgerung ist die, dass es keine Mittel giebt die Reinheit des zu den Aichlösungen nötigen NH_3 -freien Wassers direkt zu prüfen. Mit Nessler können wir eben nur konstatieren, dass der eventuelle NH_3 -Gehalt scheinbar unter der eben genannten grenze 0.05 liegt. Aber die Angabe des Grenzwertes fusst auf die Annahme, dass das Ausgangswasser NH_3 -frei war; der tatsächliche Wert könnte ja viel grösser sein. Dass dies jedoch höchst wahrscheinlich nicht der Fall ist, ergibt sich indirekt folgendermassen: Erhielte das Ausgangswasser in Betracht zu ziehende NH_3 -Mengen, so wäre zu erwarten, dass diese bei verschiedenen Wassern bei verschiedenen Gelegenheiten destilliert, recht beträchtlich variieren würden. Die Aichlösungen müssten dann für gleiche Gehalte variierende optische Werte aufweisen und vor allem müsste die Empfindlichkeitsgrenze variieren. In der Tat hat sich diese aber als recht konstant erwiesen, bei WITTINGS und meinen Versuchsreihen übereinstimmend für die Nesslerzugabe 2/100 bei 0.05—0.06 mg/l, woraus wohl geschlossen werden darf, dass der NH_3 -Gehalt des Ausgangswassers bei diesen Serien kleiner als 0.01 mg/l gewesen

ist. Derselbe Gedankengang giebt auch den Weg an, wie wir nunmehr dass Wasser prüfen können. Es kann dies nur so geschehen, dass man an mehreren Versuchen die Empfindlichkeitsgrenze des Reagenses feststellt. Ein vorhandener NH_3 -Gehalt im Ausgangswasser würde den Grenzwert in der Kurve, die Stelle, wo der Anstieg beginnt, gegen Null verschieben.

Als Zusammenfassung der Erfahrungen sämtlicher sowohl hier als früher mitgeteilter Untersuchungen ergeben sich folgende speziell für geringe Gehalte zu beachtende Massregeln:

- 1) Untersuchung der Probe möglichst bald nach der Entnahme ohne Vergiftung mit HgCl_2 ¹⁾.
- 2) Sämtliche Operationen sind nur in wohlgelüftetem Raum auszuführen unter Beachtung, dass Apparateile, die mit der Untersuchungsflüssigkeit in Berührung kommen, nicht von anderen Gegenständen berührt werden.
- 3) Bei Destillation ist folgendes zu beachten: Vermeidung von Kork- oder Gummistopfen bei der Destillationsapparatur an Stellen, wo stärkere Erhitzung vorkommt; so muss der Destillationskolben mit dem Aufsätze durch Schliff verbunden sein.
- 4) Anordnung der Destillationsapparatur sodass das Eindringen von Laboratoriumluft in den Apparat vermieden wird; wird am zweckmässigsten gemäss den Angaben von RABEN ²⁾ bewerkstelligt.
- 5) Für sehr geringe Gehalte müssen wenigstens zwei Proben desselben Wassers hintereinander destilliert werden. Nur die letzte wird zur optischen Untersuchung benutzt. Zum Hinübertreiben des NH_3 wird frisch geglühtes MgO benutzt. Stärkeres Alkali kann eventuelle Albuminoid-Stickstoffe zu NH_3 zersetzen.
- 6) Jeder Probe ist vor der optischen Untersuchung ein bekannter NH_3 -Gehalt, wenigstens 0.05 mg/l hinzuzufügen, der bei der Berechnung der Analyse wieder abgezogen wird.
- 7) Die optische Untersuchung: Nesslerzusatz von 2/100 bis 4/100, Stehzeit: eine Stunde, Temperatur möglichst dieselbe, bei der die Aichlösungen untersucht sind, Spektrophotometrierung gemäss den Angaben Seite 5.
- 8) Die Berechnung geschieht am einfachsten graphisch an einer auf Grund der Messresultate an Lösungen mit bekannten NH_3 -

¹⁾ Anwesenheit von HgCl_2 giebt bei Anwendung von MgO als austreibendes Alkali zu niedrige Werte. Vgl. BUCH: Ammoniakstudien I. c. S. 7 und stärkeres Alkali ist aus im folgenden anzugebenden Gründen unzulässig.

²⁾ E. RABEN: Über quantitative Bestimmung von Stickstoffverbindungen im Meerwasser. Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen etc. Abt. Kiel Neue Folge Bd. 8 Biol. Abt. Nr. 1.

Gehalten entworfenen Kurve. Das zu diesen Lösungen nötige NH_3 -freie Wasser wird in gekannter Weise unter Beachtung obiger Massregeln destilliert. Die Prüfung des Wassers geschieht durch Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze des Nesslerreagenses.

Was nun die Genauigkeit der unter Beachtung genannter Umstände ausgeführten Bestimmungen betrifft, so kann man dieselbe aus den Abweichungen der Einzelwerte vom Kurvenverlaufe schätzen. Man findet dann, dass die Fehler mit den absoluten Gehalten steigen, prozentuell etwa konstant sind. Für Gehalte unter 0.1 mg/l können wir mit einer Unsicherheit von ca 0.01 mg/l rechnen. Bei der Destillation von Meerwasser kommt noch die Eventualität einer von RABEN und mir früher erwähnten die Genauigkeit beeinträchtigenden Fehlerquelle, nämlich, dass oft ein in minimalen Mengen vorkommender Stoff überdestilliert, der Trübung der Nesslerfarbe verursacht. Ist diese nur gering, könnte die Probe wohl verwertet werden. Am sichersten ist es wohl dann mit einer etwas grösseren Unsicherheitsamplitude, etwa 0.02 mg/l zu rechnen. Ist starke Trübung vorhanden, ist die Probe zu verwerfen. Zweimalige Destillation hilft im Gegensatz zu RABENS Beobachtung hierbei nicht immer. Werden eine grössere Anzahl Proben hintereinander destilliert, so wird die Apparatur sehr bald so verunreinigt, dass so gut wie sämtliche Messungen unbrauchbar werden. Aus diesen Gründen habe ich, wo es sich um Meerwasser handelte, vorgezogen die Untersuchung nach der Methode ohne Destillation zu arbeiten.

III. Bestimmung von Nitrat.

Als die beste Methode Nitrat zu bestimmen wurde gefunden, das Nitrat zu reduzieren und als NH_3 wie oben zu bestimmen. Die Reduktion bereitete einige Schwierigkeiten. Ursprünglich wurde Nach RABENS ¹⁾ Vorschrift mit Aluminiumamalgam reduziert. Es destillierten aber stets geringe Mengen Quecksilber hinüber, das Trübung bei Nesslerzusatz verursachte. Bei schwacher amalgamierung ging die Reduktion zu langsam vor sich. Es wurde dann zu Devarda-legierung übergegangen, aber nun stets etwas zu hohe Werte erhalten, die sich auch nach vorgenommener Glühung nicht besserten. Es erwies sich dann, dass die Devarda-legierung geringe Mengen Aluminiumnitrid enthielt, welches bekanntlich bei starkem Glühen von Aluminium in Stickstoff entsteht und von Wasser unter Entwicklung von NH_3 zersetzt wird ²⁾. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen wurde eine grössere Portion der Legierung mit Wasser und MgO gekocht, der grössere Teil des Wassers mit dem gebildeten NH_3 destilliert, und der aufgeschlammte Rückstand zur Reduktion benutzt. Die Nitratbestimmungen wurden nun folgendermassen ausgeführt: 250 cm^3 Lösung wurden mit ca 0.1 gr nitridfreien Devarda und MgO versetzt und unter Erwärmung ohne Kochen ca eine Stunde reduziert, sodann wurde die Flamme vergrössert, das gebildete NH_3 übergetrieben und letzteres beschriebenerweise bestimmt. Zum Belege der Genauigkeit dienen die in folgender Tabelle, Serie a, angeführten Bestimmungen. Serie b enthält einige Bestimmungen, die mit ungekochtem Devarda ausgeführt wurden. Man bemerkt einen, zwar geringen, aber sicher nachgewiesenen, offenbar vom Nitridgehalte herrührenden NH_3 -Überschuss.

¹⁾ E. RABEN: Dritte Mitteilung über quantitative Bestimmungen von Stickstoffverbindungen etc. im Meerwasser. 1. c.

²⁾ Vergl. z. B. STAVENHAGEN: Kurzes Lehrb. d. anorg. Ch. 1906 S. 381.

Tabelle 2.

Serie a gekochtes Devarda			Serie b ungekochtes Devarda		
Nitratstick- stoff abge- messen mg/l	Nitratstick- stoff wieder- gef. mg/l	Differenz mg/l	Nitratstick- stoff abge- messen mg/l	Nitratstick- stoff gefun- den mg/l	Differenz mg/l
0.04	0.045	+ 0.005	0.04	0.057	+ 0.017
0.04	0.048	+ 0.008	0.04	0.058	+ 0.018
0.10	0.102	+ 0.002	0.10	0.115	+ 0.015
0.20	0.195	— 0.005	0.10	0.116	+ 0.016

Da von der Reduktion weiter keine Fehlerquellen zu erwarten sind, was auch die Zahlen bestätigen, gilt für die Genauigkeit dasselbe, was beim NH_3 berichtet wurde.

IV. Albuminoid-Stickstoff.

Der sogen. Albuminoid-Stickstoff im Wasser wird gewöhnlich nach der Methode von WANKLYN, CHAPMAN und SMITH ¹⁾ bestimmt, welche in Zersetzung der organischen Substanz durch Kochen mit Permanganat in stark alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten NH_3 in gewöhnlicher Weise besteht. Es galt zu prüfen, ob die Methode durch Inanspruchnahme des neuen optischen Messungsverfahrens abweichende Resultate gegenüber der früheren Arbeitsweise erkennen liess. A priori war dieses natürlich nicht zu erwarten, was auch an folgenden Versuchen bestätigt wurde: Ein Tyrosin- bzw. Leucinpräparat wurde abgewogen, und mit NH_3 -freiem Wasser Lösungen von 0.20 bzw. 0.212 mg/l N-Gehalt hergestellt. Der N-Gehalt der Präparate war vorher durch Kjeldahl-analyse — von Magister HANNA OLIN ausgeführt — festgestellt, und betrug für das Tyrosin in Übereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung 7.71 %, für das Leucin gemäss 2 Analysen 11.24 % bzw. 11.25 %, ein etwas höherer N-Gehalt als dem chemisch reinen Körper mit 10.7 % entspricht. Die Zersetzung und Destillation wurde genau nach den in TIEMANN-GÄRTNERS Lehrbuch angegebenen Vorschriften obenerwähnter Autoren ausgeführt nebst allen den für die NH_3 -Bestimmung angeführten Massregeln. Für jede Probe wurden 250 cm³ abgemessen und vor der Zersetzung unter Zutat von MgO ca 1/3 abdestilliert. Als Kontrolle dessen, dass bei dieser ersten Destillation nicht etwa ein Teil des Aminosäurestickstoffs übergegangen war, wurden zwei Tyrosinproben von vornherein 0.05 mg/l NH_3 zugesetzt. Da das Nesslerreagens gerade noch für 0.05 mg/l unempfindlich war, so durfte, wenn kein weiteres NH_3 gebildet wurde, die Lichtabsorption des nesslerisierten Destillates den Nullwert nicht übersteigen. Dieses bestätigte sich auch, wie aus den ϵ — ϵ -Werten derselben: 0.0011, 0.0011 ersichtlich, die

¹⁾ Journ. Chem. Soc. N. S. 5 S. 591 Ref. Tiemann-Gärtners Handb. d. Unters. u. Beurth. d. Wässer. Braunschweig 1895. S. 263.

mit dem mittleren Nullwerte des für das angewandte Nessler erhaltenen identisch sind. Dass ausserdem der gesamte Stickstoff bei sämtlichen Versuchen als NH_3 wiedergefunden wurde, ergeht aus folgender Tabelle, welche die Lichtabsorptionswerte der nesslerisierten Destillate nebst Stickstoffgehalten, angegeben sowohl als NH_3 wie N in mg/l, sowie deren Differenz in Prozentsen zum richtigen Gehalte enthält. Die Differenzen für Leucin sind sämtlich positiv aber durchaus innerhalb der Fehlergrenzen, weshalb ein systematischer Fehler nicht anzunehmen ist.

Tabelle 3.

Probe N:o	$\epsilon - \epsilon_0$	NH_3 mg/l	N mg/l	Differenz %
Tyrosin; N-gehalt 0.200 mg/l				
I	0.0095	0.222	0.183	- 9.5
II	0.0112	0.257	0.210	+ 4.8
III	0.0104	0.241	0.198	- 0.1
Leucin; N-gehalt 0.212 mg/l				
I	0.0118	0.270	0.222	+ 5.4
II	0.0120	0.275	0.228	+ 7.0
III	0.0113	0.260	0.214	+ 0.9
IV	0.0118	0.265	0.218	+ 2.8

V. Bestimmung von Nitrit.

Für die Nitritbestimmungen kam nur die optische Methode mit dem Reagens von GRIES-ILOSWAY¹⁾ in Frage. Dasselbe besteht bekanntlich in einem Gemisch von Sulfanilsäure und α -Naphthylamin in essigsaurer Lösung, welches einer geringen Menge Nitrit enthaltender Lösung zugesetzt, eine rote Färbung hervorruft. Da die optischen Eigenschaften des Reagenses bisher nicht näher untersucht sind, wurden damit einige spektrophotometrische Untersuchungen vorgenommen. Die Zubereitung des Reagenses geschah nach den Vorschriften in TREADWELL²⁾ und wurde in der Konzentration 2/100 benutzt. Nötige Eichlösungen mit bekanntem Nitritgehalt wurden durch Verdünnung mit nitritfreiem Wasser einer Natriumnitritstammlösung hergestellt, deren Zubereitung und genaue Gehaltsfeststellung nach den Angaben in TREADWELL³⁾ geschah. Als geeignetste Wellenlänge bei der Spektrophotometrierung wurde 523 $\mu\mu$ gewählt, Breite des herausgegriffenen Teiles des Spektrums ca 6 $\mu\mu$. Die Messungen galten Feststellung der Abhängigkeit der Lichtabsorption vom Nitritgehalt sowie der Einwirkung von Nebenfaktoren: Temperatur, Salzzusatz, zwischen Reagenszusatz und optischer Messung verflossene Zeit u. s. w. Die Gehaltsabhängigkeit der Lichtabsorption geht aus den in der Tabelle 4 angeführten Messungen hervor, die nach einer Stehzeit von zwei Stunden bei einer Temperatur von 18° ausgeführt wurden. Für die niedrigsten Stickstoffgehalte < 0.05 mg/l wurden diese den Lichtabsorptionswerten proportional gefunden, für das vorliegende Reagens gemäss $N = (\epsilon - \epsilon_0) \times 0.45$. Die dritte Kolonne der Tabelle enthält nach dieser Gleichung ermittelte Stickstoffzahlen, und die letzte die Differenz derselben zu den abgemessenen.

¹⁾ PETER GRIES: Berichte Bd. 12 S. 427 (1879). ILOSWAY: Bull. soc. chim. Serie 3 Bd. 2. S. 317.

²⁾ Qualitative Analyse Aufl. 1920 S. 332.

³⁾ Quantitative Analyse Aufl. 1921 S. 296.

Tabelle 4.

Nitritstickstoff abgemessen mg/l	$\varepsilon - \varepsilon_0$	Nitritstickstoff gefunden; N $(\varepsilon - \varepsilon_0) \times 0.45$	Differenz mg/l
0.00092	0.0032	0.0014	+ 0.0005
0.00184	0.0051	0.0023	+ 0.0005
0.00368	0.0080	0.0036	— 0.0001
0.00644	0.0139	0.0064	\pm 0.0000
0.00920	0.0205	0.0092	\pm 0.0000
0.0368	0.0801	0.0360	— 0.0008
0.0644	0.1334		
0.0920	0.1851		

Über die Veränderung der Lichtabsorption mit der Stehzeit giebt die folgende Zusammenstellung Auskunft. Die in der vierten Kolonne aufgenommenen N- Werte sind nach der obigen für die Stehzeit von 2 Stunden gültigen Gleichung berechnet. Die zwei letzten Versuche mit 0.05 mg/l wurden mit einem anderen Ilosway- Reagens ausgeführt, für welches die Gleichung natürlich nicht anwendbar ist.

Tabelle 5.

Nitrit-N mg/l abgemessen	Stehzeit Stunden	$\varepsilon - \varepsilon_0$	N mg/l wiedergef.	Differenz mg/l
0.00092	1 1/2	0.0026	0.0012	+ 0.0003
0.00092	2	0.0040	0.0018	+ 0.0009
0.0092	1 1/2	0.0188	0.0085	— 0.0007
0.0092	2 2/3	0.0265	0.012	+ 0.003
0.05	2	0.147		
0.05	24	0.151		

Aus den Messungen geht hervor, dass die Lichtabsorption sich nach zwei Stunden Stehen nur langsam verändert, dass von Veränderung während der vorsichgehenden Messung keine Rede sein kann und die angegebene Zeit also als genügend anzusehen ist.

Über die Einwirkung von Temperatur und Salzgehalt berichtet Tab. 6. Die in der dritten Kolonne angegebenen Variationen des Salzgehaltes sind durch Mischung von Destilliertem Wasser mit nitritfreiem Nordsee-Wasser erhalten.

Tabelle 6.

Laufende Nummer	Nitrit-N mg/l	Salzgeh. ‰	Temp.	$\epsilon - \epsilon_0$
1	0.05	0	19	0.136 0.133
2	0.05	4.2	19	0.144
3	0.05	8.4	19	0.147
4	0.05	0	ca 7.5	0.079
5	0.05	0	0	0.046
6	0.01	0	18	0.030
7	0.01	3.4	18	0.032
8	0.01	5.1	18	0.031

Der Temperatureinfluss ergibt sich aus dem Vergleich der Nummern 1, 4 und 5. Man sieht, derselbe ist beträchtlich. Die Beeinflussung auf den berechneten N-Wert beträgt ca 4 % pro Grad. Es handelt sich hier hauptsächlich um eine mit Temperaturerhöhung einhergehenden Beschleunigung der Bildung des Azofarbstoffs. Es ist also bei den Bestimmungen besonders darauf zu achten, dass die Temperatur während der Stehzeit gleichmässig und möglichst dieselbe ist, wie die, bei welcher die Aichlösungen untersucht wurden. Der Einfluss des Salzgehaltes Vgl. No 1, 2, u. 3 sowie 6, 7 u. 8 ist ziemlich unbedeutend. Die salzhaltigen Proben weisen eine ein wenig stärkere Färbung auf. Der Anstieg von Null bis etwa 3 oder 4 ‰ ist ein wenig grösser als von hier aufwärts. Für die im Meerwasser vorkommenden Nitritkonzentrationen kann der Salzgehalt einfluss vernachlässigt werden. Hieraus ergibt sich, dass es für die Nitritbestimmung im Meerwasser überhaupt nicht nötig ist das Wasser zu destillieren. Kommt es zudem, wie es bei Nitritbestimmungen meistens der Fall ist, nicht auf allzu grosse prozentuelle Genauigkeit an, so kann man bei Meerwasser folgendes vereinfachtes Verfahren einschlagen. Man bereitet sich eine Anzahl Nitritlösungen von bekanntem Gehalt. Da der Nitritgehalt im Meere meistens 0.01 mg/l nicht übersteigt, können vier Lösungen 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01 mg/l genügen. Für eine längere Fahrt braucht man, da diese geringen Gehalte nicht haltbar sind, ausserdem eine stärkere Lösung, von der man nach Bedarf verdünnt. Diese ist der Sicherheit wegen nach Heimkehr auf eventuelle Veränderung hin zu prüfen. Ausserdem kann dem Salzgehalt einfluss durch Zusatz einer dem mittleren Salzgehalt entsprechenden NaCl-Menge zu den Aichlösungen Rechnung getragen werden. Die Bestimmung am Bord geschieht dermassen, dass sowohl Aichlösungen sowie Untersuchungswasser zu

gleicher Höhe in Zylinderrohre mit flachem Boden von etwa 25 cm Länge und 2.5 cm Diam. aufgefüllt werden, mit gleichen Mengen Reagens etwa 2 cm³ versehen und für eine Zeit von etwa einer Stunde in einen Kübel warmen Wassers gestellt werden. Der Farbenvergleich geschieht sodann ohne Instrument am besten, wenn man die Rohre direkt auf eine weisse Unterlage stellt. Bei den vier oben erwähnten Lösungen ist die Differenz der Farbenstärke sehr distinkt, sodass die Beurteilung zwischen welchen, und ob näher der einen oder der anderen der Vergleichslösungen das Untersuchungswasser gehört, keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Auf einer längeren Fahrt braucht man nicht sofort nach Entnahme zu analysieren, sondern kann man die im Verlaufe etwa eines Tages gesammelten Proben auf einmal untersuchen. Die Proben dürfen wie bekannt nicht im Dunkeln bewahrt werden, wie auch aus folgendem Versuche hervorgeht: Eine in einer hellen Flasche 2 Tage lang bewahrte Meerwasserprobe ergab einen während dieser Zeit unveränderten Gehalt von 0.004 mg/l. Dasselbe Wasser dieselbe Zeit in dunkler Flasche bewahrt ergab 0.028 mg/l.

Liegt ein unreines oder trübes Wasser vor, welches nicht durch direkten Reagenszusatz bestimmt werden kann, so muss natürlich zur Destillation gegriffen werden. Diese wurde unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure ausgeführt mit derselben Apparatur und mit ähnlichen Vorsichtsmassregeln wie bei NH₃ beschrieben. Wichtig ist auch hier bei niedrigen Gehalten zwei Proben hintereinander zu destillieren, wie folgender Versuch zeigt. Eine Probe, enthaltend 0.0037 mg/l N, wurde destilliert und mit Ilosways Reagens spektrophotometriert; $\epsilon - \epsilon_0 = 0.0050$, woraus sich, unter Anwendung obigen Proportionalitätsfaktors, $N = 0.0023$ mg/l ergab, mit einem Verlust von 0.0014 mg/l, fast der Hälfte des Gesamtbetrages. Eine zweite Probe im selben Apparat ergab $\epsilon - \epsilon_0 = 0.0092$ und $N = 0.0041$, also eine vorzügliche Übereinstimmung auf 0.0004 mg/l. Besondere Vorsichtsmassregeln zur Fernhaltung eventueller Salpetriger Säure in der Luft haben sich als überflüssig erwiesen.

Was die Genauigkeit betrifft, zu der man bei der angeführten Arbeitsweise kommen kann, so ist dieselbe etwa 10 Mal grösser als die NH₃-Bestimmung mit Nessler. Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass Differenzen im N-Gehalte um 0.0002 mg/l mit dem Spektrophotometer noch sicher erkennbar sind. Wie beim NH₃ gilt aber auch hier, dass die übrigen mit der Arbeitsweise zusammenhängenden Faktoren, besonders die Destillation, grössere Fehler bedingen als die optische Messung. Braucht man nicht zu destillieren, kann man bei Anwendung des Spektrophotometers mit einer Genauigkeit von 0.001 mg/l

rechnen. Für destillierte Proben sowie Meerwasser, nach obiger Anweisung bestimmt, können wir die Grenze auf 0.002 mg/l schätzen. Der Vollständigkeit halber mag noch hinzugefügt werden, dass ein ein wenig dunkel gewordenes Farbreagens die Genauigkeit nicht beeinflusst. Bei der Spektrophotometrierung wird der eventuelle Fehler dadurch eliminiert, dass man als Bezugslösung mit demselben Reagens versetztes nitritfreies Wasser benutzt.

Institut für Meeresforschung, Helsingfors.

Preis Fmk 2: —
